

9504 晶析装置内における塩化ナトリウム結晶の成長機構

助成研究者：久保田徳昭（岩手大学 工学部）

共同研究者：横田 政晶（岩手大学）

晶析装置内では通常多数の結晶が懸濁した状態で成長している。結晶が懸濁していると、分子レベルの成長だけではなく、磨耗や凝集等の現象も製品結晶の粒径に影響してくることは言うまでもない。従って、「晶析装置内における結晶の"成長" = 粒径の増大に関与するあらゆる現象」と考える方が工学的には有効である。

先の研究において、塩化ナトリウム結晶は興味深い”成長”挙動を示すことを報告した。即ち、工業的に生産された塩化ナトリウム結晶（「市販種晶」）を成長させると、致密にかつ2次元的に配列した微結晶（配列微結晶と称する）が現れる。本研究ではまずこの配列微結晶の形成機構について調べた。

配列微結晶生成の形成機構

まず、市販の種晶のオリジナル面をレーザー顕微鏡で観察したところ表面はかなり荒れていた。配列微結晶の源とおぼしきものは認められない。この種晶を清澄溶液中で成長させ、表面の変化の様子をその場観察した。荒れた面は比較的短時間で改善され、所々に配列微結晶源が現れた。さらに成長させると、この構造体同士が合体しながら配列微結晶へと発達した。次に、元も平滑な表面を有する再結種晶（清澄系で自然発生的にできたもの）も調べた。再結種晶を流動槽内で懸濁させると磨耗によって表面が荒れてくる。この磨耗した種晶を清澄系で成長させると配列微結晶が現れた。

以上のことより、配列微結晶は晶析装置内で懸濁することによってできた種晶の磨耗面が、種晶の成長によって修復されるうちに形成されることが分かった。さらに配列微結晶の形成に対して過飽和度が影響していることも分かった。

次に、種晶の成長に対する懸濁微結晶の影響も調べた。

懸濁微結晶の付着

まず、微結晶を含まない溶液中で再結種晶を成長させたところ、種晶の表面は平滑なままであった。引き続き同一種晶を微結晶を含む溶液中で成長させると、種晶の表面に懸濁微結晶が付着した。種晶表面に付着した微結晶は種晶の成長に伴って、種晶中に取り込まれるものと発達するものがあった。さらに、微結晶が付着すると種晶の成長速度が促進されることも分かった。これはその周囲に亀裂が発生し、そこを起点としてマクロなステップが発生するためと考えている。

9504 晶析装置内における塩化ナトリウム結晶の成長機構

助成研究者：久保田徳昭（岩手大学 工学部）

共同研究者：横田 政晶（岩手大学）

1. 研究目的

晶析装置内では単一の結晶を単独で成長させることはほとんどなく、通常は多数の結晶が懸濁した状態で成長している。結晶が懸濁していると結晶同士の衝突等によって結晶の磨耗や凝集が起こる。従って、製品結晶の粒径に関与する諸現象を論じる際に、単一の結晶の成長を対象とした従来の分子レベルの結晶成長機構だけではなく、凝集や磨耗なども考慮に入れるべきである。以上のような観点から、筆者らは「晶析装置内における結晶の成長」＝粒径の増大に関与するあらゆる現象」とした懸濁系特有な巨視的成長モデルを検討している。

先の研究において筆者らは、塩化ナトリウム結晶を対象として懸濁系特有な成長現象を見いだしている[1-6]。即ち、工業的に生産された塩化ナトリウム結晶を成長させると、致密にかつ2次元的に配列した微結晶（配列微結晶と称する）が現れる。この配列微結晶は懸濁系において磨耗した面に発生するものであって、清澄系で生成した種晶には全く現れない。しかし、配列微結晶の形成の初期過程や操作条件との関係は分かっていない。本研究では、まずこれについて検討する。さらに懸濁系において成長している塩化ナトリウム結晶の表面状態を経時的に追跡することによって、懸濁系特有な他の現象についても調べた。

2. 研究方法

2.1 種晶の調整

本研究で使用した種晶は前報[1-3]と同じく、「市販種晶」と「再結種晶」の2種類である（図1）。市販種晶は、市販の試薬結晶（関東化学株式会社 鹿1級）をふるい分け（890-1000 μ m）したもので、磨耗等により丸みを帯びている。一方、再結種晶は2,3日かけて清澄溶液中で成長させたものである。角の発達したきれいな結晶である（寸法2～3mm）。再結種晶は市販種晶との比較のため用いた。

以上の種晶を以下の3種類の実験を行った。

2.2 懸濁系において成長している塩化ナトリウム種晶の表面状態の追跡

実験装置の概略を図2に示す。原料槽、送液ポンプ、冷却管（過飽和生成部）、晶析部（流動槽、高さ＝17cm、断面積＝3cm²）および溶液回収タンクより構成されている

あらかじめ、市販種晶（約7.5 g）を流動槽に投入しておく。そこに塩化ナトリウムの過飽和水溶液を連続供給しながら流動化させた。イニシャルブリーディングが確認されなくなったところ（数十秒後）で、糸に吊した再結種晶（約10個）を投入し、市販種晶の流動層内で成長させ始めた。任意の時間おきに再結種晶を1個ずつ流動槽から抜き取り、付着母液を払拭紙で拭った。その後、結晶の表面状態を経時的に観察した。比較のため、流動層を形成している市販種晶の表面も観察した。

結晶表面の観察には以下のものを使用した。

- SEM（日立製作所 S-450）
- 微分干渉顕微鏡（オリンパス社製, BHSM）
- レーザー顕微鏡（レーザーテック社製 2LM31）

2.3 配列微結晶の形成のその場観察

配列微結晶については前報において既に報告しているが、その形成の初期過程は不明のままであった。これは、従来の観察装置（SEM, 光学顕微鏡）[1-3]ではその様子を観察するのが困難なためである。本報では、起伏の激しい表面の変化の様子を液中で観察可能なレーザー顕微鏡を用いることによって配列微結晶の形成の初期過程のその場観察を試みた。

まず、シャーレー中に塩化ナトリウムの過飽和水溶液をはる。そこに配列微結晶が現れやすい市販種晶を固定し、その表面の変化の様子をレーザー顕微鏡で観察した。

2.4 微結晶懸濁溶液中における塩化ナトリウム種晶の成長過程のその場観察装置

2.2の実験では流動槽内で懸濁している種晶を溶液から取り出して観察している。これでは種晶を取り出した際に残存する付着母液によって表面が修復されることもあり、成長過程の表面トポグラフを正確に把握しているとはかぎらない。そこでこの実験では懸濁系を想定したモデル実験を行い、同一種晶の成長に伴う表面の変化の様子を連続的に観察する。

図3に実験装置を示す。原料槽②、送液ポンプ④、冷却管（過飽和生成部）⑥、成長セル⑧および溶液回収タンク⑩より構成されている。実験中過飽和度の低下を防ぐために溶液を1パス方式で送液するようにした。成長セルはガラス製である。観察用の種晶は、セルの底部に直接接着することによって、しっかりと固定した。

まず、原料タンク②の溶液を②→⑤→⑥→⑦→⑧の順序で送液することによって成長セル内の種晶を成長させた（微結晶非懸濁系）。その間、種晶の表面状態をモニタ上で観察した。また一定時間おきに成長速度も測定した。引き続き核発生器内で核を発生させ、それを含む溶液を成長セルに流すことによって懸濁系と似通った環境下で同一の種晶を成長させた。なお微結晶は核発生器内の溶液をマグネチックスターラーで攪拌することによって発生させたものである。

以上の実験により微結晶懸濁の有無による同一種晶の表面の状態の比較を行った。この

実験で使用した種晶はすべて再結種晶である。

なお、成長速度は図4に示すように溶液の流れ方向に対向する面（これを以降では「前面」と呼ぶ）のものを測定した。成長によって前面が前進する距離を経時的に測定し、それを微分して成長速度の経時変化を求めた。種晶表面の状態は「上面」を観察した。

3. 結果および考察

3.1 流動槽内における配列微結晶の発生機構

始めに配列微結晶の生成に対する過飽和度の影響について述べる。まず、前報 [1-3]（過冷却度=5℃）よりもかなり低過飽和条件（過冷却度=1℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=0.77cm s⁻¹）の流動槽内で市販種晶を成長させた。そのときの表面の変化の様子を図5に示す。図より明らかなように、低過冷却度では2分間(a), 10分間(b), 30分間(c)成長させた種晶のいずれの表面にも配列微結晶は現れなかった。ところが、過冷却度=3℃に上げると（図6）、最初の2分間(a)で、種晶表面上に網目模様が現れた。10分後(b)には配列微結晶が認められた。さらに種晶を成長させると配列微結晶も発達した(c)。過冷却度を前報と同じ5℃まで上昇させたところ図7となった。これは前報[1-2]とほぼ同じ傾向である。最初の2分間で配列微結晶が認められ(a)、その後、経時的に配列微結晶は発達した。図5～7中30分成長させた種晶の表面をみれば明らかなように、配列微結晶は過飽和度が高い程発達しやすいことが分かった。

次に、配列微結晶の形成の初期過程のその場観察を試みた。まず、市販の種晶のオリジナル面をレーザー顕微鏡で観察すると図8(a)となる。表面はかなり荒れている。配列微結晶の源とおぼしき構造体は認められない。この種晶を過冷却度=5℃, 液温=35℃の清澄溶液中で成長させ、(a)と同じ箇所の変化の様子を追跡したところ、荒れた面が比較的短時間で改善されていった(b)。(b)ではまだわかりにくいのが、所々に角張った構造体が伺える。さらに成長させると、この構造体同士が合体しながら配列微結晶へと発達した(c)。先の図5に示したように、低過飽和で配列微結晶が発達しなかったのは荒れた面の改善速度が遅いためであろう。

ここまではもともと荒れた表面を有する市販種晶の成長についての話である。はたして、平滑な表面を有する再結種晶にも配列微結晶が現れるのか？ このことを次に確認する。

再結種晶を（市販種晶より形成された）流動槽内で懸濁させてその表面を観察した。短時間懸濁させただけでは再結種晶はもとの平滑な表面を維持している。長時間（約2時間, 過冷却度=5℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=0.8cm s⁻¹）成長させて、その稜の近傍をレーザー顕微鏡で観察したところ図9となった。流動槽内で他の種晶と磨耗を繰り返すことによって角が削れ、図9のような荒い面となった。この表面の状態は市販種晶のオリジナル面（図8(a)）と似通っている。この結晶を清澄溶液中で成長させたところ、市販種晶と同様に配列微結晶が現れた。同じ図9の結晶でも面の中央部はさほど荒れていなかった。そこには配

列微結晶は現れなかった。

以上のことより、配列微結晶は、晶析装置内で懸濁することによってできた種晶の磨耗面が、種晶の成長によって修復されるうちに形成される構造体であることが分かった。

3.2 塩化ナトリウム結晶表面への懸濁微結晶の付着

さらに、流動槽内で成長させた再結種晶の表面を注意深く観察したところ、図10（過冷却度=5℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=0.77 cm s⁻¹）のように種晶の表面に微結晶が現れていた。これは明らかに前節までに述べてきた配列微結晶とは状況が異なる。他の条件でも調べたところやはり表面微結晶が認められた。このような表面微結晶の生成の可能性として、1) 流動槽内において懸濁微結晶が成長種晶表面に付着。2) 溶液から取り出した後に、種晶に付着、等が考えられる。この実験では、種晶を流動槽から取り出してから表面を観察しているので、どうしても両方の可能性とも考慮に入れなければならない。従って、流動槽を想定した微結晶懸濁系における再結種晶の成長表面のその場観察により、表面微結晶の生成機構を検討した。

図11.(a)は微結晶懸濁溶液中で再結種晶を成長させているところである（最初の9分は微結晶非懸濁系、その後攪拌を加えることにより微結晶存在下で64分成長させたもの、計73分の成長）。すでに種晶の前面に微結晶が現れている。微結晶の生成機構については不明である。その後2分50秒後に約50μmの微結晶が付着し、やがて77分で(b)のようにその側面にさらに新たな微結晶が付着した。微結晶の付着については豊倉ら[7]によってカリ明礬結晶について報告されているが、塩化ナトリウムについても付着が起きていることが分かった。微結晶の付着の度合いと操作条件の関連については、今後さらに検討する予定である。次節では付着微結晶の成長挙動と種晶の成長速度への影響について論じる。

3.3 塩化ナトリウム種晶表面への懸濁微結晶の付着と種晶の成長速度への寄与

図12. (a) に再結種晶の面の成長速度（実線で結んだもの）の経時変化を示す（過冷却度=5℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=4.05 cm s⁻¹, 空塔線流速は流動層の実験図5～10よりもかなり速いが、これは意図的なものではなくて、装置（成長セルとポンプ）の問題である。今後改善する）。まず、最初の16分間は微結晶を含まないきれいな溶液中で成長させた。成長速度はほぼ横這いである。16分経過したところで、核発生器内を攪拌することによって過飽和溶液中に微結晶を発生させたところ、成長速度はやや上昇し、32分ころまで一定であった。この測定箇所近傍では微結晶の付着はなかった。34分後、顕微鏡のステージを（溶液流れの垂直方向に）多少ずらして別の箇所の成長速度を測定した（□）。このとき既に、（図には示せないが）観察面に微結晶が付着していた。微結晶の付着とともに種晶の成長速度は○印よりも一時的に漸増し、やがて減少した。41分でさらに別の箇所を測定した（△印）。このときも微結晶が付着していた。その様子が(b)である。種晶の先端

から付着微結晶の先端までの距離(ΔL)を測定すると図12 (a) 中の●、■印である。微結晶の成長速度は種晶の成長速度よりも遅いため、微結晶は種晶中に取り込まれていった。そのため、 ΔL は経時的に減少している。この微結晶が取り込まれていく様子を(b),(c),(d)に示した。ここで興味深いのは種晶の成長速度である。微結晶が取り込まれるあいだ、種晶の成長速度は漸増している。完全に取り込まれると成長速度はもとの値に戻った。確認のため、別の箇所も測定した(▽印)。そこにも微結晶が付着したがいずれも種晶中に取り込まれ、 ΔL (▲、◆、▼)は減少している。このときの成長速度はやはり大きくなっている。他の種晶についても同様な測定を試みたが、付着微結晶が埋没する際に種晶の成長速度は増加する傾向があった。

ここで、埋没する際に種晶の成長速度が増加する機構について考えてみた。まず、種晶の上面に付着した微結晶とその近傍の様子を観察した図13。種晶表面に微結晶が付着すると、その直後に種晶の稜近傍からマクロなステップが発生し、種晶中央部へと移動した。マクロなステップは種晶を避けるように移動している(a)。時間の経過に伴い、この微結晶は種晶中に取り込まれる。透過型の顕微鏡で観察しているため痕跡がはっきりと観察できる。種晶中に取り込まれるとその上部をマクロなステップが覆うようになる(b)。やがて、ステップは消滅する(c)。すなわち、図13 (a)において、種晶の付着・埋没に伴って成長速度が一次的に増加したのは、このマクロステップが発生したためと思われる。微結晶が付着することによってマクロステップが発生する機構としては、次のように推測している。すなわち、微結晶が付着して種晶と共に成長すると、その周囲に応力が加わり、やがて亀裂が生じる。この亀裂からマクロなステップが発生してくるものと思われる。写真では示せないが、微結晶の付着後、その周囲に巨大な亀裂が発生することを確認している。

また、付着微結晶は埋没するだけとはかぎらない。種晶の成長速度を上回って発達するものもあった。図14.(a)~(c)がその様子である(過冷却度=5℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=4.05 cm s⁻¹)。付着微結晶の成長の様子は図15.(d)中の●印である。先ほどのように付着微結晶が種晶中に取り込まれる場合は、種晶の成長速度は付着直後に上昇したが、この場合は付着後しばらくしてから(10分後)成長速度が促進された。

4. まとめ

晶析装置内(懸濁系)特有な塩化ナトリウムの成長現象について実験的に検討した結果、以下の知見を得た。

配列微結晶について：

- 1) 配列微結晶は、晶析装置内で懸濁することによってできた結晶の磨耗面が、種晶の成長によって修復されるうちに形成される構造体である。
- 2) 配列微結晶は過飽和度が高い程発達しやすい。

懸濁微結晶の付着について：

- 1) 塩化ナトリウムの種晶表面に懸濁微結晶が付着する。付着微結晶には種晶の成長に伴って、種晶中に取り込まれるものと発達するものがあった。
- 2) 微結晶が付着すると種晶の成長速度が促進される。これはその周囲に亀裂が発生し、そこを起点としてマクロなステップが発生するためと考えた。

引用文献

- 1) Yokota, M. and J. Shimotsu and N. Kubota, AIChE J., Vol. 42, No. 5, 1487-1490 (1996)
- 2) 横田政晶、斎藤昇、久保田徳昭、日本海水学会誌、第50巻、第2号、136-139(1996)
- 3) 久保田徳昭、横田政晶 ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 I, 財団法人 ソルト・サイエンス研究財団編, p.p. 121-131(1994)
- 4) Kubota, N. and H. Nagasawa, Seventh Symposium on Salt, Vol. II, p.p. 191-196(1993)
- 5) 中野 政行, 岩手大学工学部卒業論(1991)
- 6) 古田 和隆, 岩手大学工学部卒業論文 (1992)
- 7) Toyokura, K. T. Kikuchi and A. Aoyama, Industrial Crystallization 84, edited by S. J. Jancic and E. J. de Jong, Elsevier Science Pub., Amsterdam, p.p. 37-42(1983)

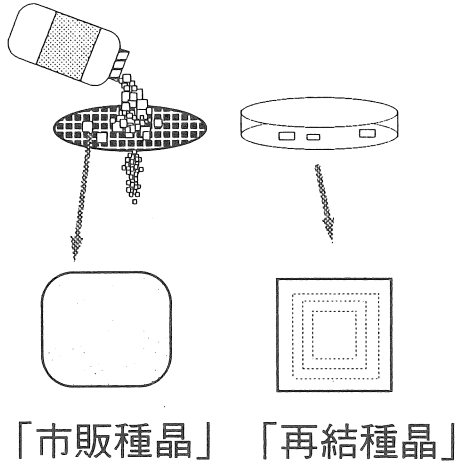


図1 塩化ナトリウム種晶

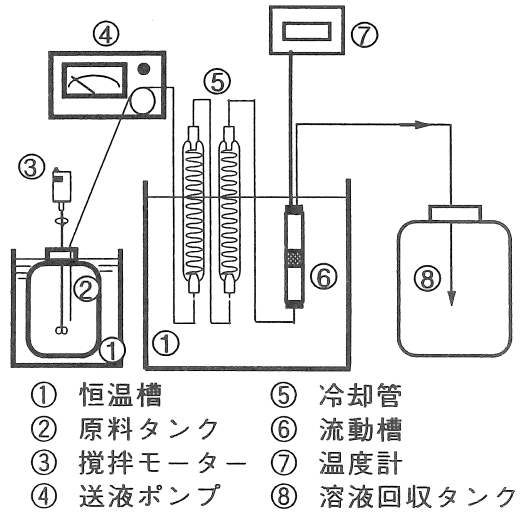


図2 種晶の懸濁系晶析実験装置

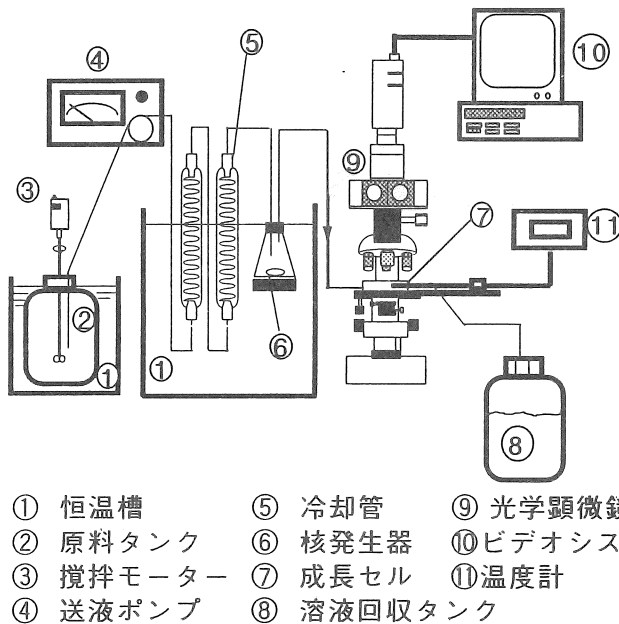


図3 微結晶懸濁溶液中における種晶の成長過程の
その場観察装置

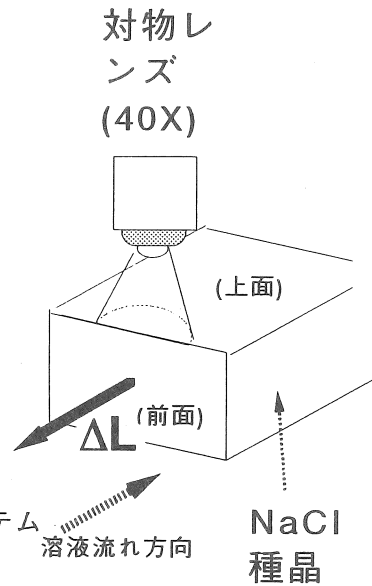


図4 種晶の成長速度の測定箇所

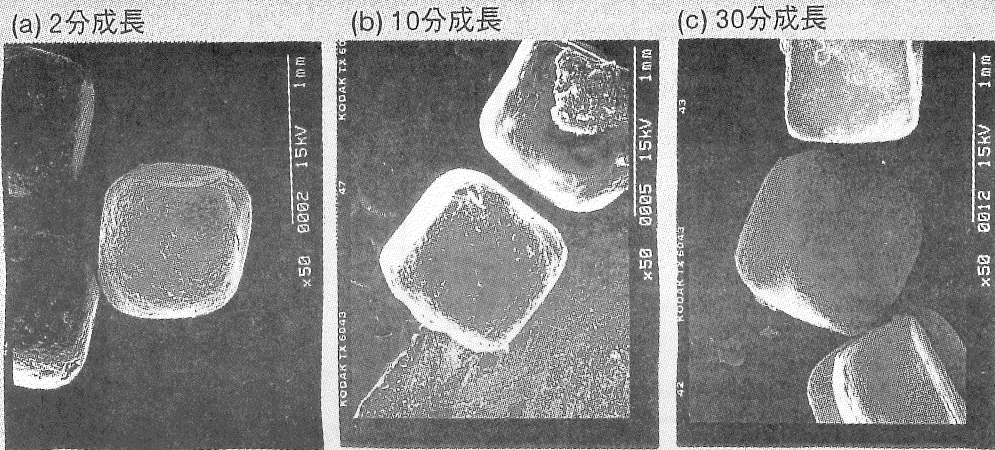


図5 懸濁条件下で成長している市販種晶の表面状態の推移：SEM観察
(過冷却度=1°C, 成長温度=35°C, 空塔線流速=0.77cm s⁻¹)

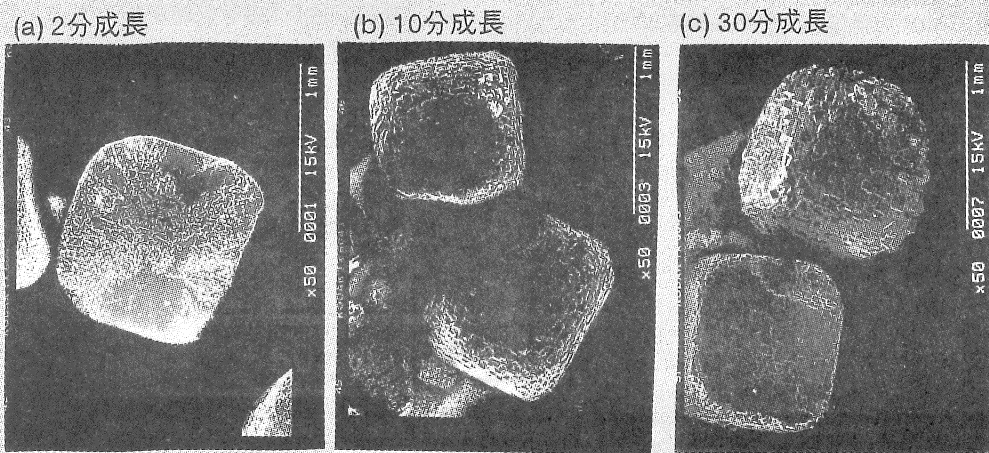


図6 懸濁条件下で成長している市販種晶の表面状態の推移：SEM観察
(過冷却度=3°C, 成長温度=35°C, 空塔線流速=0.77cm s⁻¹)

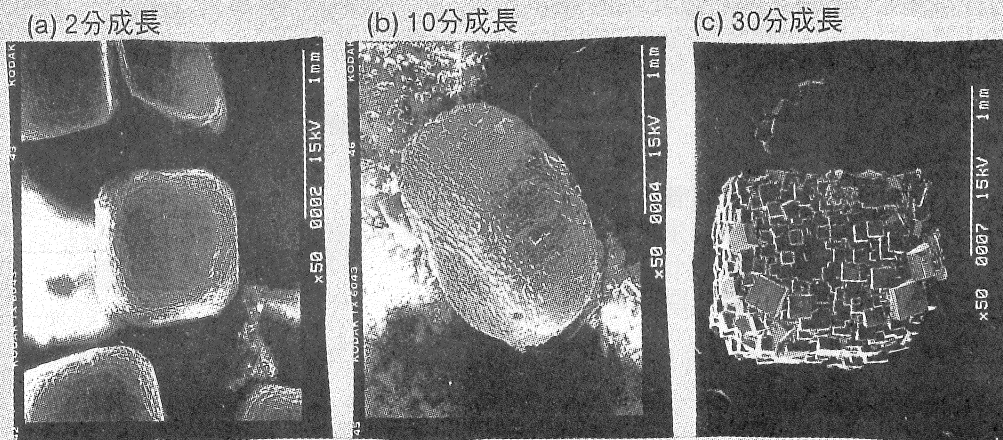
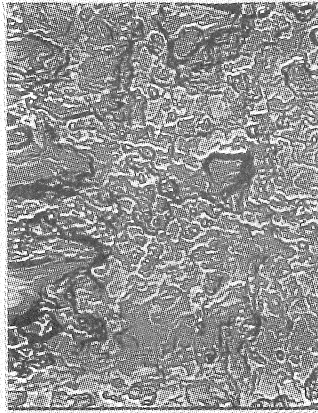
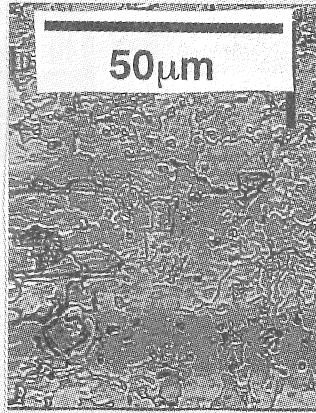


図7 懸濁条件下で成長している市販種晶の表面状態の推移：SEM観察
(過冷却度=5°C, 成長温度=35°C, 空塔線流速=0.77cm s⁻¹)

(a) オリジナル面



(b) 10秒間成長



(c) 30秒間成長

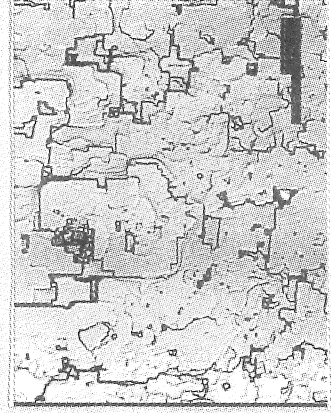


図8 市販種晶表面上での配列微結晶の発達の様子：レーザー顕微鏡によるその場観察結果 (過冷却度=5℃, 成長温度=35℃, 清澄溶液中)

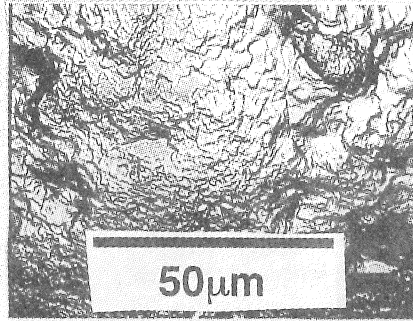


図9 再結種晶を懸濁下で成長させることによって現れた磨耗面 (過冷却度=5℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=0.8 cm s⁻¹)

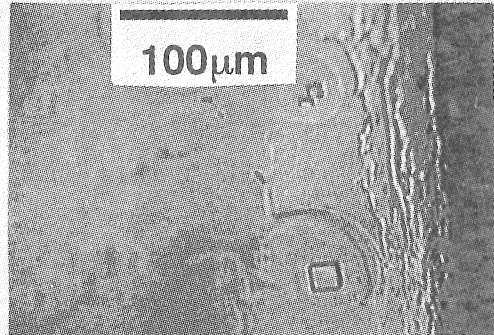


図10 流動槽内で成長させた再結種晶の表面に現れた微結晶：微分干渉顕微鏡観察 (過冷却度=3℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=0.77 cm s⁻¹)

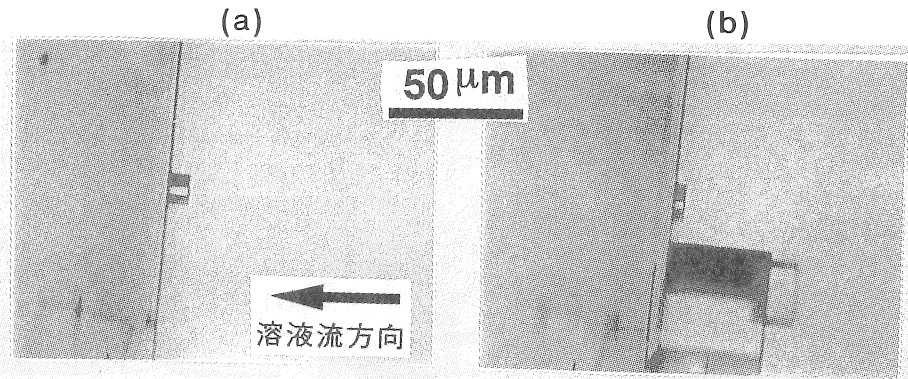


図11 再結種晶の側面への懸濁微結晶の付着の様子 (微分干渉顕微鏡観察によりその場観察) (過冷却度=5℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=4.05 cm s⁻¹)

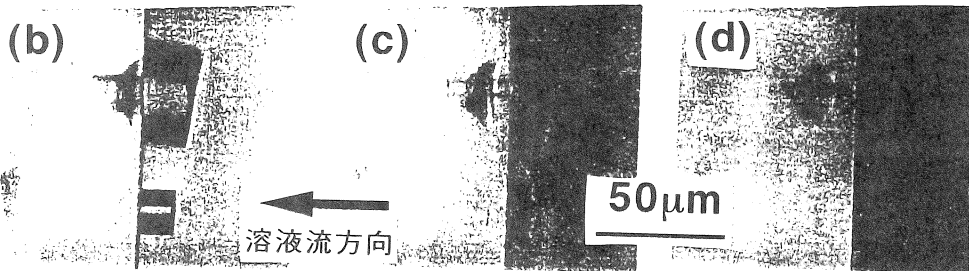
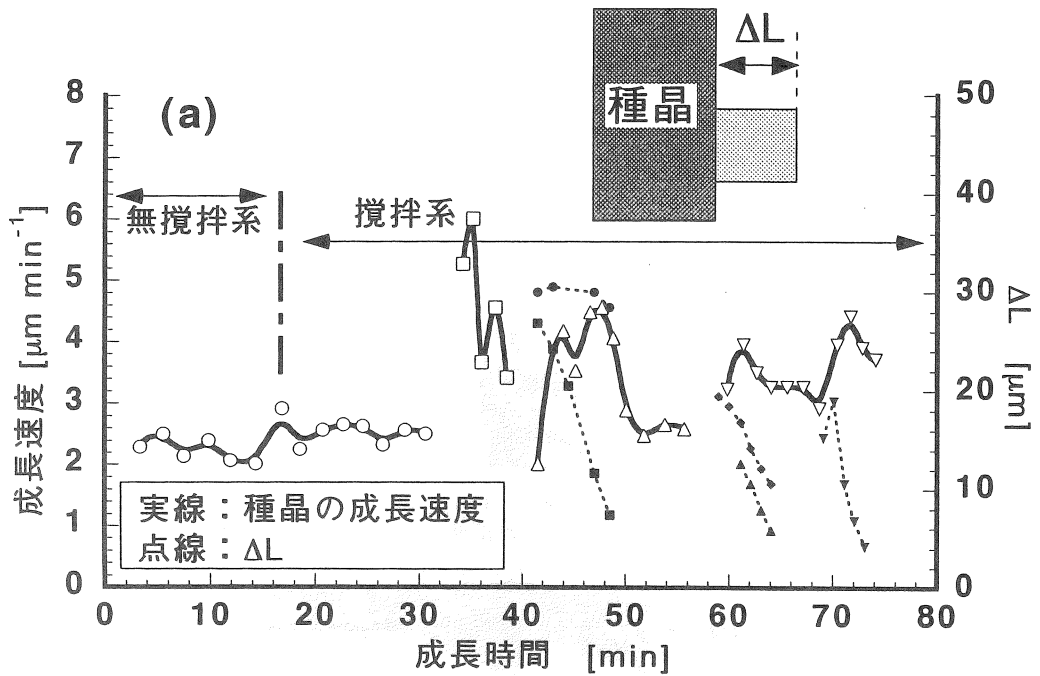


図12 再結種晶の側面に付着した微結晶の埋没の様子 (a)~(c) (微分干渉顕微鏡観察によりその場観察)および種晶の成長速度と付着微結晶の寸法の経時変化 (d)
(過冷却度=5℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=4.05 cm s⁻¹)

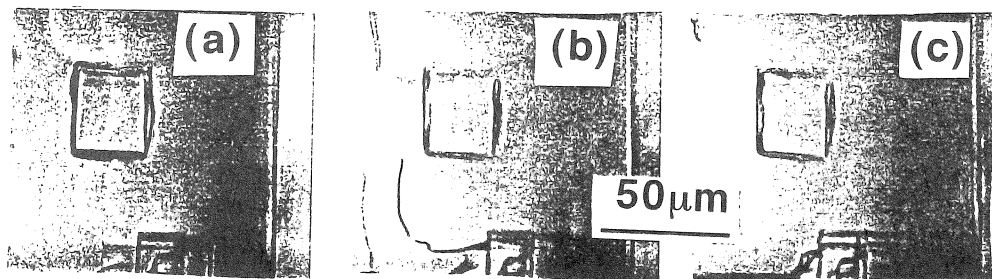


図13 再結種晶の上面に付着した微結晶の埋没の様子 (微分干渉顕微鏡観察によりその場観察、
過冷却度=5℃, 成長温度=35℃, 空塔線流速=4.05 cm s⁻¹)

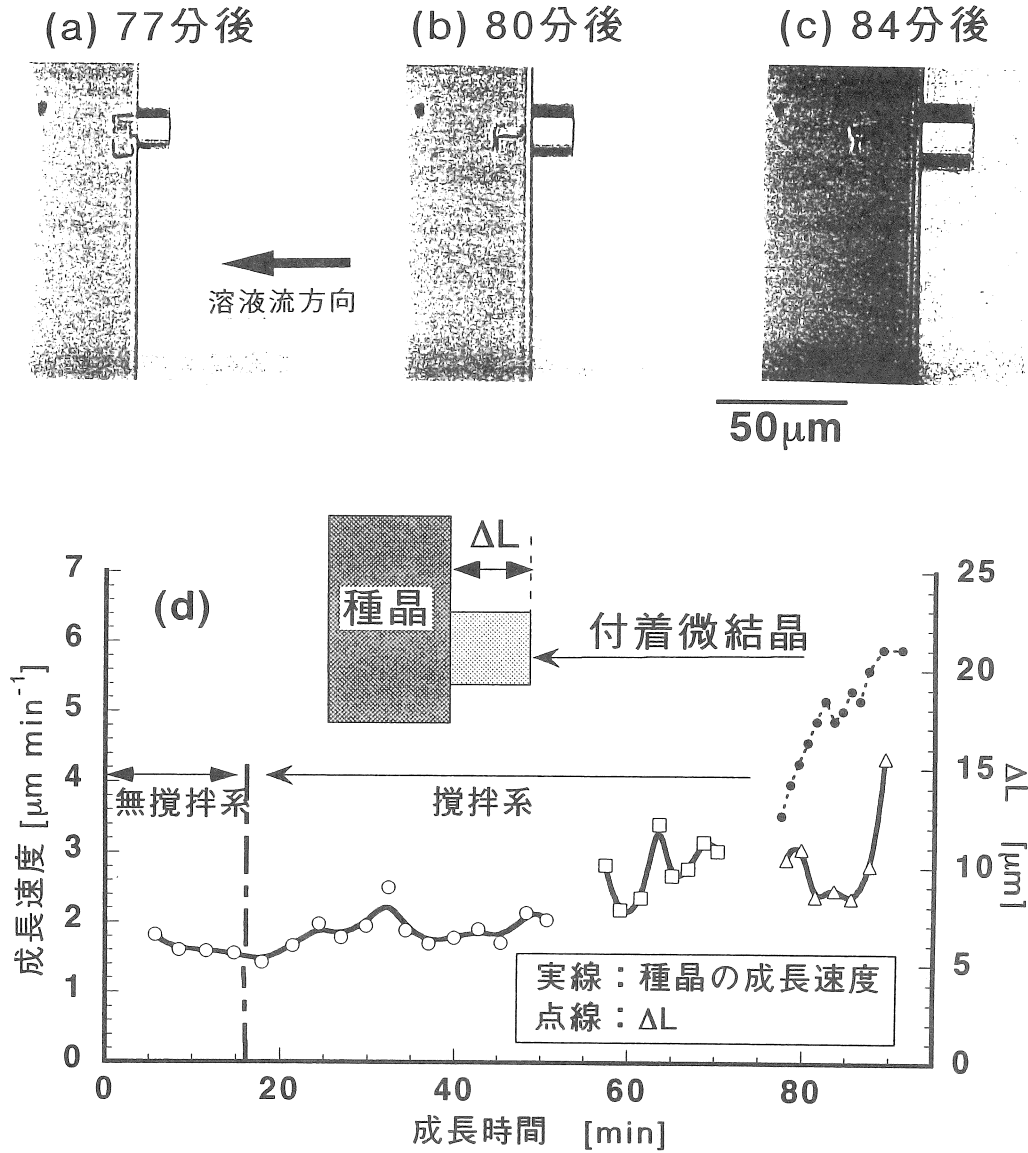


図14 再結種晶の側面に付着した微結晶の発達の様子 (a)~(c) (微分干渉顕微鏡観察によりその場観察)および種晶の成長速度と付着微結晶の寸法の経時変化 (d)
(過冷却度=5 $^{\circ}\text{C}$, 成長温度=35 $^{\circ}\text{C}$, 空塔線流速=4.05 cm s^{-1})

9504

Growth Kinetics of Sodium Chloride in Industrial Crystallizers

Noriaki KUBOTA, Masaaki YOKOTA
*Department of Applied Chemistry and Molecular Science,
Iwate University*

In industrial crystallizers, crystals are usually grown in suspension. It is needless to say that size of product crystals is influenced not only by molecular level crystal growth mechanism but also by abrasion and agglomeration mechanisms, etc. Consequently, it would be useful from an industrial point of view to regard "crystal growth" in crystallizers as a combined phenomenon of those which influences the size change of crystals.

In a previous study [M. Yokota et al., *AIChE J.*, Vol. 42, No. 5, 1487-1490 (1996)], we reported that sodium chloride crystals exhibited an interesting "growth" behavior. That is, regularly arrayed fine crystals (RAF) appeared on the surface of commercially produced crystals (CPCs) during growth. In this study, we examined formation mechanism of RAF.

Formation kinetics of RAF.

The CPC has originally very rough surface. We could not find origin of RAF on the surface. A CPC was grown in clear solution and change of the surface topograph was observed *in-situ* with a laser microscope. The original rough surface became smooth within a short period of growth and some origins of RAF appeared on the surface. With progress of growth, the origins were combined each other and RAFs developed. Next we examined recrystallized seed crystals (RC, spontaneously produced crystals in stagnant solution), which have originally smooth surfaces. When RCs were suspended in a fluidized bed, the surface became rough by abrasion. On the abraded RCs, RAFs appeared during growth in a clear solution. From the result mentioned above, it was concluded that RAFs were formed during the course of improvement of the abraded rough surface. Additionally, supersaturation was found to affect the degree of formation of RAFs.

In the next section, we examined the effect of suspended fine crystals on the growth of RC.

Adhesion of suspended fine crystals to RC and the role of the fines on the growth.

When a RC was allowed to grow in clear solution, the surface of the RC was maintained to be smooth. However, some fine crystals were observed to adhere on the surface of the RC, when a RC was grown in the presence of suspended fine crystals. Fine crystals, appeared on the surface of RC revealed two kinds of behavior: some of the fine crystals were burying into the seed crystals, while the others were developing on the surface of seed crystals.

Growth rate of RC was promoted by adhesion of fine crystals. This might be attributed to the appearance of active macro steps originating from cracks generated around the fine crystals.